

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-144698

(43)公開日 平成11年(1999) 5月28日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 2/16
10/30

H 0 1 M 2/16
10/30

P
Z

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平9-302411

(22)出願日 平成9年(1997)11月5日

(71)出願人 000177003

三木特種製紙株式会社

愛媛県川之江市川之江町156番地

(72)発明者 三木 輝久

愛媛県川之江市川之江町156番地 三木特
種製紙株式会社内

(72)発明者 石川 勝

愛媛県川之江市川之江町156番地 三木特
種製紙株式会社内

(72)発明者 黒瀬 勝彦

愛媛県川之江市川之江町156番地 三木特
種製紙株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 二次電池用セパレーター

(57)【要約】

【課題】 最終製品になる前の原繊維の状態で親水化処理でき、また、原繊維の比表面積を拡大したりあるいは縮小したりする任意的制御が可能で、強い酸化力を用いなくても親水化処理例えば経済的な非接触スルホン化処理が可能に製造できる二次電池用セパレーターを提供する。

【解決手段】 親水化処理されたポリオレフィン原繊維と接着用原繊維を包含し多層湿式抄造されてなる二次電池用セパレーターである。そして、前記親水化処理されたポリオレフィン原繊維は太さの異なる複数種類のポリプロピレン原繊維であり、太さの異なる複数種類のポリプロピレン原繊維のうち少なくとも一種のポリプロピレン原繊維の比表面積が $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の値を有し、親水化処理が非接触スルホン化処理方式である。ポリオレフィン原繊維の表面と接着用原繊維の表面を非接触スルホン化処理を施すことにより、制御された緩やかな親水化処理を施すことが可能で、非接触スルホン化処理は、消費エネルギーも少なく、後処理も容易である。

(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 親水化处理されたポリオレフィン原繊維と接着用原繊維を包含し多層湿式抄造されてなることを特徴とする二次電池用セパレーター。

【請求項2】 親水化处理されたポリオレフィン原繊維が太さの異なる複数種類のポリプロピレン原繊維であることを特徴とする請求項1記載の二次電池用セパレーター。

【請求項3】 太さの異なる複数種類のポリプロピレン原繊維のうち少なくとも一種類のポリプロピレン原繊維の比表面積が $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の値を有することを特徴とする請求項2記載の二次電池用セパレーター。

【請求項4】 親水化处理が非接触スルホン化処理方式であることを特徴とする請求項1記載の二次電池用セパレーター。

【請求項5】 太さの異なる複数種類のポリオレフィン繊維の少なくとも一種類が、0.5デニール以上5デニール未満の太さの繊維が80%以下であり、残りの種類は5デニール以上の太さであることを特徴とする請求項2記載の二次電池用セパレーター。

【請求項6】 接着用原繊維が、ポリプロピレンを芯としポリエチレンを鞘とする芯鞘構造複合繊維であることを特徴とする請求項1記載の二次電池用セパレーター。

【請求項7】 接着用芯鞘構造複合繊維のうち、ポリエチレン樹脂部分が断面積換算で50%未満のスルホン化度を有するポリエチレン繊維であることを特徴とする請求項6記載の二次電池用セパレーター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えばニッケル水素二次電池用に適した二次電池用セパレーターに関する。

【0002】

【従来の技術】一般的に電池は正極、負極、電解質を必須の三大構成要素とするが、これらに加えて直接的には起電反応には寄与しないにもかかわらず、セパレーターも電池の必須構成部材の一つとされている。上記の電池構成要素の中でも正極は反応物質として正極活物質を、負極は同じく反応物質として負極活物質をそれぞれの電極内に包含し、両者の活物質から生じた正負イオンが電解質を通して電気化学的に反応することによって電池は起電する。電気化学的にみれば、一次電池は放電のみを、また二次電池は充電および放電の両方を行う電池を言う。

【0003】電解質には大別して液体電解質、固体電解質があり、さらに液体電解質は酸性液体電解質とアルカリ性液体電解質に大別される。酸性液体電解質を使用する電池には希硫酸電解質として使用する鉛二次電池が代表的であり、また、アルカリ性液体電解質を使用する電池は、さらにアルカリ一次電池とアルカリ二次電池に大

別される。アルカリ二次電池の例としてはニッケルカドミウム電池、ニッケル水素二次電池、ニッケル水素電池などが知られている。アルカリ性電解液には通常、20～40重量%の濃度の苛性カリ水溶液が用いられることが多い。ニッケルカドミウム電池の様なアルカリ二次電池に用いられるセパレーターには、歴史的にナイロン不織布が多く使用されてきた。ナイロン不織布は物理的に強靱であり、親水性に富み、高濃度のアルカリ電解液に対する耐久性に優れているからである。同じアルカリ電解液を使用するという理由から、ニッケル水素二次電池の開発初期においても、ナイロン不織布セパレーターが使用されていた。

【0004】しかし開発が進むにつれて、ナイロン不織布セパレーターをニッケル水素二次電池に使用した場合、自己放電が増加したり電池に内部短絡が増える、という不都合が多く見られる様になった。その原因は、ナイロン不織布がニッケル水素二次電池に使用された場合、充放電によって発生する水分分解ガスや、それ自体が酸化剤である正極活物質と接触することによりナイロン不織布内部に化学的分解/劣化が生じ、亜硝酸イオンや硝酸イオンが生成し、それらが電池の自己放電を促進することによってことが解明された。その結果、ニッケル水素二次電池におけるナイロン不織布セパレーターの適用について見直されるようになり、ポリオレフィン系材質のセパレーターへの転用が見られる様になった。

【0005】しかし材質的な耐久性に優れたポリオレフィン不織布セパレーターは疎水性が強く、アルカリ電解液との親和性は十分ではない。この問題を解決するために不織布に何らかの親水性処理を施す必要がある。

【0006】簡単な用例として過去において、界面活性剤等で表面処理を施されたこともあるが、電解液の吸収性、保持性およびそれらの継続効果に問題があり、恒久的な解決策となっていない。近來の新型不織布の一例として、ポリオレフィン繊維を特殊な方法で水中で粉砕/裁断/繊維化し、見かけ上は水を含んだままの状態のバルブ状多分岐繊維が公表されている。これらは、木材バルブ、不織布用繊維、セメント等と併用する際に有益な効能を発揮するものとし多方面にわたって実用化されている。これらのバルブ状多分岐繊維をスルホン化により親水性を付与した親水性ポリオレフィン素材も現れている。

【0007】しかし公表されたスルホン化バルブ状多分岐繊維は、もろく、崩れやすく、容易に粉砕化してしまう欠点を有していた。例えばスルホン化バルブ状多分岐繊維を用いて湿式抄造した抄造紙は、抄造工程中に崩れやすい上に、抄紙直後の水分を除去するための乾燥工程でせっかく付与した親水性が消失してしまうことが分かった。その理由は、バルブ状多分岐繊維の状態で付加されたスルホン基が乾燥工程における加熱処理によって効

果を失い、基礎特性であるポリオレフィンの疎水性面が

顔を出すためと推定されている。スルホン化処理は一般的に濃硫酸または高温濃硫酸溶液に被処理物を浸漬することで実施される。しかしそれ自体強力な酸化物であり、しかも被処理物に付着した濃硫酸を除去しなければならぬ。

【0008】しかし濃硫酸は中和するにしても水洗するにしても発熱を伴う。そのため被処理物がポリエチレンやポリプロピレンなどの樹脂体の場合、発熱により形態を失うことがある。電池セパレーターは先述の様に、ポリエチレンやポリプロピレンなどの樹脂体を素材とする多孔体であり、スルホン化などの親水化処理に際して発熱の影響は厳に慎まねばならない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】ポリエチレンやポリプロピレンに代表されるポリオレフィン樹脂は、総じて耐薬品性に優れてはいるものの本質的に疎水性である。しかし電池に使用されるセパレーターは親水性でなければならない。発明者らの研究により、上記のスルホン化パルプ状多岐繊維の特性劣化の原因は、パルプ状多岐繊維そのものの基本的特性にあることを突き止めた。即ち、パルプ状多岐繊維は物理的あるいは化学的な外部刺激をうけることにより微細組織分裂を繰り返す。例えばポリエチレンパルプ状多岐繊維の場合、そのものが有する結晶化性向により、ポリエチレン結晶のC軸に沿って分裂する。この素材分裂はスルホン化工程中のポリエチレンパルプ状多岐繊維においても現われ、スルホン化がポリエチレンやポリプロピレンなどの樹脂体の細分化を促進し、その結果さらに機械的強度が低下し、セパレーターとしての特質を失う。

【0010】疎水性物質表面を親水性化処理するには物理的処理方法と化学的処理方法がある。物理的処理方法の代表的方法はプラズマ電気放電がある。プラズマ電気放電とは、減圧下の酸化性雰囲気の中で高周波電流を電極間に印加することによって、電極間に発生するプラズマ放電の中にサンプルを設置し、サンプル表面にプラズマ放電電流によるイオン化ガスによる刺激が加えられて、サンプルの表面部分が親水性化される方式を言う。

【0011】化学的処理方法の代表的方法はスルホン化処理である。スルホン化処理とは、化学的酸化力を有する薬品によりサンプルの表面を刺激し、表面にスルホン基を生ぜしめる方式を言う。ここで生じたスルホン基は親水性を有する代表的ラジカルであり、そのために加熱硫酸や発煙硫酸、三酸化硫黄などと言った化学薬品が用いられる。

【0012】従来からみられる電池セパレーター用ポリオレフィン材料のスルホン化処理は、乾式あるいは湿式で製造された不織布を上記の化学的試薬の中に所定の時間浸漬し、水洗／乾燥して製造されることが多い。

【0013】例えば特開昭57-191956号公報には高温濃硫酸でスルホン化する例が開示され、特開平8

-293297号公報にスルホン化されたフッ素樹脂からなる多孔質膜およびイオン交換機能に関するアルカリ電池セパレーターについて公開され、特開平8-236097号公報には親水化処理したポリオレフィン系不織布と親水化処理したポリスルホン樹脂微孔膜と積層したニッケル水素電池セパレーターについて公開している。

【0014】さらに特開平8-236094号公報にはオレフィン樹脂多孔体が5%硫酸／95%発煙硫酸混合溶液に浸漬する実施例を公開している。過去にさかのぼって化学反応としてのスルホン化反応は、三硫酸化ガス、亜硫酸ガスあるいは発煙硫酸、濃硫酸またはそれらの混合溶液に類する高濃度の硫酸根を有する無機酸の強い酸化力を利用するものである。しかし化学酸化力を高めたスルホン化反応は、サンプルが劣化変質しやすく、特にポリオレフィン高分子から形成される繊維は過度のスルホン化により、非常にろく、崩れやすくなる。

【0015】湿式抄造後のサンプルは、湿式抄造の際に原繊維に付着した各種の薬品や、固く絡み合った原繊維相互から構成されている。そのため出来上がった最終製品の比表面積は非常に小さい。しかも一旦出来上がった最終製品の比表面積を改質し、これを拡大することは、非常に困難である。

【0016】本発明は、上記した点にかんがみ、最終製品になる前の原繊維の状態を親水化処理し、また、原繊維の比表面積を拡大したりあるいは縮小したりする任意的制御を可能とし、強い酸化力を用いなくても親水化処理例えば経済的な非接触スルホン化処理を可能に製造できる二次電池用セパレーターの提供を目的としている。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明の課題解決手段は、親水化処理されたポリオレフィン原繊維と接着用原繊維を包含し多層湿式抄造されてなる二次電池用セパレーターである。

【0018】そして、前記親水化処理されたポリオレフィン原繊維は太さの異なる複数種類のポリプロピレン原繊維であり、太さの異なる複数種類のポリプロピレン原繊維のうち少なくとも一種類のポリプロピレン原繊維の比表面積が $1.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の値を有し、親水化処理が非接触スルホン化処理方式であることが望ましい。

【0019】前記太さの異なる複数種類のポリオレフィン繊維の少なくとも一種類が、0.5デニール以上5デニール未満の太さの繊維が80%以下であり、残りの種類は5デニール以上の太さであり、接着用原繊維が、ポリプロピレンを芯としポリエチレンを鞘とする芯鞘構造複合繊維であり、接着用芯鞘構造複合繊維のうち、ポリエチレン樹脂部分が断面積換算で50%未満のスルホン化度を有するポリエチレン繊維であることが望ましい。

【0020】上記手段によれば、最終製品になる前の原繊維の状態を親水化処理でき、また、原繊維の比表面積を拡大したりあるいは縮小したりする任意的制御が可能

(4)

5

で、強い酸化力を用いなくても親水化処理例えば経済的な非接触スルホン化処理が可能な二次電池用セパレーター提供できる。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明は、親水化処理されたポリオレフィン原繊維と接着用原繊維を包含し多層湿式抄造されてなる二次電池用セパレーターに関するものである。

【0022】そして、前記親水化処理されたポリオレフィン原繊維は太さの異なる複数種類のポリプロピレン原繊維であり、太さの異なる複数種類のポリプロピレン原繊維のうち少なくとも一種類のポリプロピレン原繊維の比表面積が $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の値を有し、親水化処理が非接触スルホン化処理方式であることが望ましい。

【0023】また、前記太さの異なる複数種類のポリオレフィン繊維の少なくとも一種類が、0.5デニール以上5デニール未満の太さの繊維が80%以下であり、残りの種類は5デニール以上の太さであり、接着用原繊維が、ポリプロピレンを芯としポリエチレンを鞘とする芯鞘構造複合繊維であり、接着用芯鞘構造複合繊維のうち、ポリエチレン樹脂部分が断面積換算で50%未満のスルホン化度を有するポリエチレン繊維であることが望ましい。

【0024】本発明は、スルホン化処理に非接触スルホン化処理を採用し、しかも被処理物を本質的に組織分裂性を内蔵するパルプ状多分岐繊維ではなく、繊維状のポリオレフィン高分子体を対象物とする。特に、本発明の主眼とするところは、最終製品になる前の原繊維の状態

で親水化処理し、また、原繊維の比表面積を拡大したりあるいは縮小したりする任意的制御を可能とし、親水化処理された複数種類の太さの異なるポリオレフィン繊維と接着用原繊維を包含する多層湿式抄造されたポリオレフィン不織布を準備し、これを二次電池用セパレーターとして使用すること、さらに親水化処理が非接触スルホン化処理方式であることを特徴とする。

【0025】発明者らはサンプルの比表面積がスルホン化のし易さと密接な関係があることを発見した。即ち、同じ様な繊維構成であっても、大きな比表面積を有する樹脂繊維サンプルは緩やかなスルホン化反応で充分な親水化処理が可能である。したがって発明者らの非接触スルホン化処理は緩やかなスルホン化処理工程であるが、被処理物の比表面積を大きくすることにより緩やかではあるが、確実にスルホン化処理が出来うる方法と言える。

【0026】従来から実施された電池セパレーター用ポリオレフィン材料のスルホン化処理は、セパレーター原料である不織布を上記の化学試薬品の中に定められた時間浸漬し、水洗/乾燥して製造されることが多い。発明者らは、この様に直接的にサンプルを溶液に浸漬する方式を接触スルホン化処理と呼ぶことにする。

【0027】しかし上記の接触スルホン化処理は短時間で急激に化学反応が進行するために、スルホン化の度合を任意に調節することが難しい。しかも、スルホン化反応終了後に硫酸混合溶液から濡れたサンプルを取り出して、これを苛性カリ水溶液でアルカリ度を中和した上、さらに水洗を繰り返す必要があり、多量の水や複雑な後工程を必要とする。また苛性カリ水溶液によるアルカリ度の中和の際に急激に発熱することにより、ポリオレフィン繊維の様な比較的融点の低い繊維は変形したり、溶けたりする危険性もある。

【0028】この様な欠点を承知の上でなお、ポリプロピレン繊維抄紙あるいはポリプロピレン繊維不織布に接触スルホン化処理を採用せざるを得なかったのは、シート状に加工後にスルホン化処理をしようと試みた点に問題があり、しかもその原因は加工後の被処理物の比表面積が小さいことにあることを発明者らは突き止めた。

【0029】即ち、シート状に加工されたポリオレフィン不織布やポリオレフィン湿式抄造紙は緩やかなスルホン化処理では親水性の付与が行えず、強いスルホン化処理が必要とされる。そのために過去の例に見られるポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン湿式抄造紙には接触スルホン化処理が行われてきた。シート状に加工されたポリオレフィン不織布やポリオレフィン湿式抄造紙の比表面積は、BET法による計測結果では、約 $0.2 \sim 0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度にすぎない。しかし比表面積が $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度に大きくなると非接触スルホン化処理のような緩やかなスルホン化処理でも十分に目的が達成できる。

【0030】発明者らは、上記の諸問題をかんがみて発熱を伴わないスルホン化処理として非接触スルホン化処理を考案するに至った。非接触スルホン化処理は発熱の危険を伴わないばかりか、酸中和に必要なアルカリ試薬や、それらを水洗するための水量も非常に少なくて済むことを長所とする。

【0031】湿式抄造後のサンプルは、湿式抄造の際に原繊維に付着した各種の薬品や、固く絡み合った原繊維相互から構成されている。そのため出来上がった最終製品の比表面積は非常に小さい。しかも一旦出来上がった最終製品の比表面積を改質し、これを拡大することは、非常に困難である。

【0032】発明者らは、最終製品になる前の原繊維の状態ならば、サンプルの比表面積を拡大したり、あるいは縮小したりする任意的制御が可能であること、さらに原繊維が最低でも $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有しておれば、強い酸化力を用いなくてもスルホン化が可能であり、しかもその方式は経済的であり、それには非接触スルホン化処理が適していることを突き止めた。

【0033】湿式抄造に用いられるポリプロピレン原繊維は、繊維表面に湿式抄造に適した薬品が付与されている。それは、繊維同士が絡み合うのを防ぐ薬品であり、

50

水と馴染みやすい薬品であり、pHを調整する薬品らである。さらに実際の湿式抄造工程になると、消泡薬品や水切れ調整薬品が添加される。これらの薬品は原繊維と緊密に接着しており、その結果、原繊維上の微細な割れ目や裂け目は補修され、一部の繊維は試薬を介して繊維同士で絡み合うことにより、見掛け上の比表面積は縮小している。発明者らは洗浄を繰り返すことによりこれらの付与薬品を除去し、次の6種類の比表面積の異なるポリプロピレン繊維を準備した。

【0034】なお、本発明の実施例に用いたポリプロピレン原繊維は0.5デニール太さ、5ミリ長さである。発明者らが用いた、上述の洗浄方法はウォータージェット方式である。ウォータージェット方式とは、100kg/mm²に加圧した脱イオン水を孔径0.1mmのポンプから噴射して、その水流でサンプルを洗浄する方式である。このウォータージェット洗浄（以下、ウォータージェット加工と言う）はサンプル原繊維の表面を清浄化すると同時にジェット加工時間に比例して繊維に割れ目を入れ、より長時間のジェット加工を加えることにより繊維が更に分割されること、即ち繊維がより細くなって行くことを発明者らは認めた。この分割は主として繊維の縦方向に平行して割れる現象として認められ、長さ方向に断絶すること、即ち繊維が短くなることは比較的少ない。

【0035】

【実施例】以下に本発明の実施例において用いられる各種指標を説明する。

【0036】（1）吸い上げ高さとは、15mm幅のテープ状に切り出されたサンプルの先端部の10mmを、*

* 25℃に保持された30%苛性カリ水溶液に浸漬し、10分後に吸い上げた液の高さをmm単位で表したものである。

【0037】（2）保液量とは25℃に保持された30%苛性カリ水溶液に正方形サンプル（30×30mm²）を浸漬し、30分後に取り出し、これを45度の斜面上に静置し、サンプルが含有する水溶液重量を、乾燥した状態のサンプル重量を100として%で表示したものである。

【0038】（3）見掛け比表面積とは、1gの繊維サンプルまたは抄紙サンプルをBET法で測定した表面積で単位はm²/gである。

【0039】（4）スルホン化度とは、スルホン化されたポリプロピレン原繊維の断面の顕微鏡拡大図において、スルホン化された部分の面積を百分率で表示した数値である。なお、ポリプロピレン繊維のスルホン化された部分は茶褐色に変色し、明らかに他の部分と区別できる。

【0040】以下に本発明の内容を実施例で説明する。

実施例1は上述のウォータージェット加工を加えなかった場合の特性値であり、その比表面積は0.2m²/gのポリプロピレン原繊維である。実施例2はウォータージェット加工を5分間でその比表面積は0.8m²/gに改質され、実施例3は10分間で1.5m²/g、実施例4は25分間で2.2m²/g、実施例5は40分間で4.2m²/g、実施例6は60分間で6.8m²/gのサンプルである。その結果を表1にまとめた。

【0041】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
材料	ポリプロピレン原繊維（0.5デニール、5mm長さ）					
ウォーター ジェット加 工時間(分)	0	5	10	25	40	60
比表面積 (m ² /g)	0.2	0.8	1.5	2.2	4.2	6.8

【0042】なお、ウォータージェット加工に用いた脱イオン水のイオン抵抗値は10MΩである。洗浄後のサンプルを120℃の温度の減圧下で乾燥し、BET法による比表面積の測定を行った。表1より、ウォータージェット加工により、加工時間が長くなるほどサンプルの比表面積が増大していることがわかる。電子顕微鏡写真による観察の結果、構成繊維の太さが細くなることがサンプルの比表面積が増える主たる原因であることを確かめた。

【0043】次に発明者らは、スルホン化の実験を行った。最初に、比較例として、表1で用いたサンプル原繊維を発煙硫酸10%、濃硫酸90%の硫酸混合溶液に10秒間浸漬し接触スルホン化処理を施した。温度は室温

で行った。これを取り出して、ガラスフィルターで濾過し、5%苛性カリ水溶液で中和後、流水で15分間洗浄した。120℃の乾燥機の中で2時間乾燥後、単繊維を金属顕微鏡および赤外スペクトル分析器で観察したところ、表面は完全にスルホン化していたが、繊維断面でスルホン化度の深さを調べてみると、断面の約80%から95%の間でスルホン化されていた。比較例の様に過度にスルホン化した単繊維は脆く、崩れやすく変質していた。次にスルホン化度が任意に制御されたサンプルを作成するために比較例と同じ原繊維を用いて、非接触スルホン化処理することを試みた。

【0044】即ち、約500グラムの発煙硫酸35重量%、濃硫酸65重量%の硫酸混合溶液を1lのガラス製

ピーカーに入れ、液面上から 5 mm 離れた上部にガラス多孔質体を設置し、その上に約 100 グラムのサンプル繊維を乗せ、ピーカーの上部を時計皿で覆った。その後、硫酸混合溶液を 60℃ に加熱しサンプルを蒸焼にした。最初に蒸焼時間とスルホン化の効果を調べた。蒸焼時間 1 分間の場合、繊維表面は一樣にスルホン化している様に見えたが、親水性はほとんど認められなかった。この時の繊維断面積で見る限りのスルホン化度は 0.1 % 以下であった。このポリプロピレン繊維による手漉き抄造試験は省略した。蒸焼時間が 2 分間の場合、繊維表面は一樣にスルホン化していたが、親水性は認められた。このポリプロピレン繊維で手漉き抄造した湿式抄紙は、引張強度が 3.2 kg/15 mm、吸上高さ 38 mm/30 秒間、保液量 280 % であった。繊維断面積で見るスルホン化度は 0.2 % ~ 1.8 % であった。蒸焼時間が 5 分間の場合、繊維表面は完全にスルホン化していた。このポリプロピレン繊維で手漉き抄造した湿式抄紙は、引張強度が 3.5 kg/15 mm、吸上高さ 48 mm/30 秒間、保液量 350 % であった。繊維断面積で見るスルホン化度は約 2 % から 5 % であった。蒸焼時間が 10 分間の場合、繊維断面積で見るスルホン化度は 10 % ~ 25 % であり、加熱時間が 20 分間の場合、繊維断面積で見るスルホン化度は 30 % ~ 60 % であり、原繊維にやや脆性が認められた。このポリプロピレン繊維で手漉き抄造した湿式抄紙は、非常にもろく崩れやすく、状態を維持することが困難であった。

【0045】なお、上記の手漉き抄造した湿式抄紙には、接着剤として同量のポリエチレン/ポリプロピレン芯鞘繊維を混抄している。原繊維のスルホン化条件はサンプルの設定温度と、硫酸混合溶液から立ち上がる無水硫酸の密度に大きく影響される。即ち、液状の発煙硫酸*

* の密度は大きく、気状の無水硫酸の密度は当然ながら小さい。発煙硫酸は無水硫酸を濃硫酸に吸収させた薬品であるが、発煙硫酸を加熱することにより、容易に無水硫酸は発煙硫酸から脱離する。

【0046】この無水硫酸は空気中に白煙となって漂い、周囲の物質をスルホン化する。しかし空気中の無水硫酸の密度は、液状の発煙硫酸より密度は著しく低い。白煙と接触したサンプル原繊維は直ちにスルホン化されるが、スルホン化度は白煙との接触時間と白煙の密度に影響を受ける。白煙の密度は空気中の無水硫酸の蒸気圧である。したがって、完全密閉化した反応容器の中における原繊維サンプルのスルホン化度は硫酸混合溶液の温度のみに支配される。

【0047】発明者らは 10 % の発煙硫酸と 90 % の濃硫酸との混合溶液の場合は 106℃、30 % の発煙硫酸で 70 % の濃硫酸の場合は 64℃、50 % の発煙硫酸で 50 % の濃硫酸の場合は 48℃ でスルホン化に充分の白煙密度を得られることを確認した。発明者らは上記太さの異なる複数種類のポリプロピレン原繊維のうち少なくとも一つの種類のポリプロピレン原繊維の比表面積が 1.5 m²/g 以上の値を有することが優れたニッケル水素二次電池用セパレーターを構成する一つの条件であることを見出した。

【0048】上記の結果から、発明者らは非接触スルホン化処理条件として、硫酸混合溶液の発煙硫酸濃度を 30 %、加熱温度を 64℃、処理時間を 10 分間に定めた。この様にしてスルホン化した各種サンプルの特性値を表 2 に示す。

【0049】

【表 2】

	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
材料	ポリプロピレン原繊維 (0.5 デニール、5 mm 長さ) 手漉き抄紙					
比表面積 (m ² /g)	0.2	0.8	1.5	2.2	4.2	6.8
スルホン化度 (%)	5	6	18	22	28	43
引張強度 (kg/15mm)	3.2	3.2	3.0	2.24	1.85	1.23
吸上高さ (mm)	20	26	48	52	58	60
保液量 (%)	180	242	380	520	698	750

【0050】表 2 から、原繊維の比表面積が増大するとスルホン化度は大きくなることが一般的傾向として認められる。また、それを用いて抄造した手漉きサンプル紙の特性も併せて表 2 に掲示する。手漉きサンプルは、スルホン化原繊維と同重量の芯鞘繊維を接着剤として混抄した。芯鞘繊維とは中心部がポリプロピレン樹脂からなり、周辺部がポリエチレン繊維からなる二重構造のポリ

オレフィン繊維であり、通常は、混抄した後に、ポリエチレン樹脂の融点の近辺あるいはそれ以上の温度に加熱することにより、接着剤としての作用を行わせるものである。

【0051】表 2 において実施例 7 は実施例 1 に対応し、実施例 8 は実施例 2、実施例 9 は実施例 3、実施例 10 は実施例 4、実施例 11 は実施例 5、実施例 12 は

実施例 6 にそれぞれ対応している。

【0052】表 2 は、原繊維のスルホン化度が高まれば吸上高さおよび保液量は改善されるが、引張強度は低下することを示している。表 2 に掲示される 6 種類のサンプルの内、スルホン化度が大きく進行した実施例 9 ～実施例 12 は実施例 7 および実施例 8 に比較して、繊維自体がもろく崩れ易く、これらが抄紙されると機械的強度が非常に低下した。

【0053】さらに原繊維のスルホン化度は、原繊維の太さに依存することが発明者らの研究により解明された。即ち、その内容は、太さの異なるポリオレフィン繊維の太さが 0.5 デニール以上 5 デニール未満であれば、スルホン化による電解液の吸上度が 40 mm 以上であり、5 デニール以上の太さであれば電解液の吸上度は 10 mm 以下であることを意味する。

【0054】ニッケル水素二次電池において、正極と接するセパレーターの面は良く濡れていることが大切である。その理由は正極の起電反応はニッケルイオンがアルカリ電解液に溶解することで進行するためである。これに対して負極と接するセパレーターの面は適度に乾燥していることが大切である。その理由は負極活物質である水素ガスは、負極である水素吸蔵合金から放出あるいは*

* 吸収されて、水素ガスとプロトンの間を往復する。水素ガスが主役である充電反応では電極面は乾燥していることが望ましく、プロトンが起電反応を支配する放電反応は電極面は湿っていることが望ましい。したがって水素吸蔵合金の表面は、濡れ過ぎていては水素ガスを吸収せず、乾燥し過ぎていては水素イオンが発生し難いのである。0.5 デニール以上 5 デニール未満のポリプロピレン原繊維と 5 デニール以上の太さのポリプロピレン原繊維の構成割合を変えて作成したセパレーターに、本発明に定める条件で非接触スルホン化処理を施し、ニッケル水素二次電池を組み立てた。組み立ての際、0.5 デニール以上 5 デニール未満のポリプロピレン原繊維からなるセパレーター面はニッケル正極面に、また 5 デニール以上の太さのポリプロピレン原繊維からなるセパレーター面は負極面に接する様に配置した。その結果を表 3 に掲示する。電池の設計容量は 1 Ah であり、放電電流は 0.1 C で行い、充電電流は 0.05 C、充電量は定格容量の 120% である。表 3 の特性値は 12 サイクル目の数値を掲示した。

【0055】

【表 3】

	0.5～5 d のポリプロピレン 繊維の割合	5 d 以上の ポリプロピレン 繊維の割合	電池容量 (相対値)
電池サンプル 1	40	60	135
電池サンプル 2	60	40	143
電池サンプル 3	80	20	165
電池サンプル 4	100	0	100

【0056】電池容量は、0.5 デニール以上 5 デニール未満のポリプロピレン原繊維が 100% で出来ているセパレーターで構成された電池の容量を 100 として比較掲示した。ニッケル正極はニカド電池に使用されるペースト型酸化ニッケル電極であり、負極はニッケルと希土類金属の合金で構成される水素吸蔵合金である。

【0057】表 3 より、本発明を構成する太さの異なるポリオレフィン繊維の少なくとも一つが、0.5 デニール以上、5 デニール未満の太さのポリプロピレン原繊維と 5 デニール以上の太さのポリプロピレン原繊維から構成され、少なくとも前者の構成比が 80% 以下であることと本発明のセパレーターは大きな特徴を有する。本発明※

30※ 明のセパレーターに対する親水化処理は、上述の理由から接触スルホン化処理を避け、非接触スルホン化処理を施している。つぎに、表 1 に掲示した実施例 1 から実施例 6 に相当するポリプロピレン原繊維を用いて手漉き抄造した 6 種類の抄紙の比表面積値とスルホン化度を調べた。なお、これらの手漉きサンプル抄紙は、非接触スルホン化処理を施していないポリプロピレンとポリエチレンの芯鞘複合繊維を接着剤用繊維として等量用い、130℃ の圧加熱によりシート化を補助している。その結果を実施例 13 から実施例 18 として表 4 にまとめた。

【0058】

【表 4】

	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18
材料	ポリプロピレン原繊維 (0.5デニール、5mm長さ)を手漉き抄紙したもの					
比表面積 (m ² /g)	0.1	0.2	0.2	0.3	0.4	0.5
スルホン 化度 (%)	0.8	0.8	0.8	0.9	0.9	0.9

【0059】表 4 に示される数値は、予めウオータージェット処理により比表面積を増大したポリプロピレン原繊維を用いて抄造した手漉きサンプル抄紙の特性値であ

る。表 4 は、予め比表面積を大きくした原繊維を用いても、抄造工程で比表面積が縮小することを示している。表 5 には、接触スルホン化処理の効果を掲示する。

【0060】

* * 【表5】

	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24
材料	ポリプロピレン原繊維 (0.5デニール、5mm長さ) を手漉き抄紙したもの					
比表面積 (m^2/g)	0.1	0.2	0.2	0.3	0.4	0.4
スルホン 化度 (%)	38	56	65	62	66	57

【0061】表5は、接触スルホン化処理が比表面積の小さなサンプルに対しても有効に作用することを示している。しかし、実施例19から実施例24までのサンプルは、脆く崩れやすく、電池セパレーターとしての寸法安定性に劣り、さらに吸上性や保液性に劣り、スルホン化は実施できたが実用的ではない。本発明のセパレーターは接着用芯鞘複合繊維を使用するが、接着用芯鞘複合繊維は芯であるポリプロピレン繊維の周辺部を包囲するポリエチレン樹脂部を溶解することにより繊維相互を接着する。使用される接着用芯鞘複合繊維の割合は製品に要求される引張強度に左右されるが、セパレーターとしての本来の特性である親水性能や保液性能にとって、接

※ レン樹脂部を厳密に制御された非接触スルホン化処理法によりスルホン化し、引張強度を低下させることなくセパレーター全体のスルホン化度を向上し、さらに吸上高さや保液性能を改善することに成功した。100gのポリプロピレン原繊維 (0.5デニール、5mm長さ) を非接触スルホン化処理実験条件における処理時間を10分間でスルホン化した。つぎに同僚の芯鞘複合繊維を非接触スルホン化処理実験条件における処理時間を0分間 (未処理)、5分間、10分間、15分間、20分間、30分間に变化させた場合の本発明による電池用セパレーターの諸特性を表6にまとめた。

【0063】

【表6】

【0062】発明者らは接着用芯鞘複合繊維のポリエチ※

	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30
材料	ポリプロピレン原繊維 (0.5デニール、5mm長さ) 手漉きサンプルスルホン化度=繊維断面積5%					
芯鞘複合 繊維の処理 時間 (分)	0	5	10	15	20	30
接着用芯鞘 複合繊維の内、 PE繊維の スルホン化度 (%)	5	21	34	50	60	85
引張強度 ($\text{kg}/15\text{mm}$)	3.2	3.2	3.0	2.24	1.85	1.23
吸上高さ (mm)	20	26	48	52	58	60
保液量 (%)	180	242	380	520	698	750

【0064】表6から、芯鞘複合繊維のうちのポリエチレン繊維のスルホン化が50%以下の場合、抄紙後の引張強度の低下が小さく、ポリエチレン繊維表面の変質によるセパレーターへ特性の許容限界内にあることを確認した。

【0065】

【発明の効果】従来のシート状に加工されたポリオレフィン不織布やポリオレフィン湿式抄造紙は緩やかなスルホン化処理では、親水性の付与が行えず、強いスルホン化処理が必要とされる。そのために過去の例に見られるポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン湿式抄造紙には接触スルホン化処理が行われてきた。シー

ト状に加工されたポリオレフィン不織布やポリオレフィン湿式抄造紙の比表面積は、BET法による計測結果では、約0.2~0.8 m^2/g 程度にすぎない。

【0066】しかし、本発明のように、ポリオレフィン原繊維と接着用原繊維を親水化処理するようにすれば、比表面積が1.5 m^2/g 程度に大きくなると非接触スルホン化処理のような緩やかなスルホン化処理でも十分に目的が達成できる。

【0067】従来のスルホン化方式は、専ら硫酸あるいは発煙硫酸との混合液に抄紙を直接浸漬する、即ち、接触スルホン化処理方式であった。この方式は、スルホン化力が大きく、どのようなポリオレフィン樹脂繊維や加

工物も比較的容易にスルホン化できることが特徴であった。しかしスルホン化度の制御が困難であった。

【0068】本発明はポリオレフィン原繊維と接着用原繊維で抄造した抄紙において、ポリオレフィン原繊維の表面と接着用原繊維の表面を非接触スルホン化処理を施すことにより、制御された緩やかな親水化処理を施すこと*

*とを可能とした。非接触スルホン化処理は、消費エネルギーも少なく、後処理も容易であり、しかも白煙化した無水硫酸は密閉化した反応容器から隣接した別の回収用濃硫酸溶液中に導かれ、そこで吸収されて希薄な発煙硫酸として再利用できる。

フロントページの続き

(72)発明者 浦本 弘
愛媛県川之江市川之江町156番地 三木特
種製紙株式会社内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-144698
(43)Date of publication of application : 28.05.1999

(51)Int.Cl. H01M 2/16
H01M 10/30

(21)Application number : 09-302411 (71)Applicant : MIKI TOKUSHU SEISHI KK
(22)Date of filing : 05.11.1997 (72)Inventor : MIKI TERUHISA
ISHIKAWA MASARU
KUROSE KATSUHIKO
URAMOTO HIROSHI

(54) SEPARATOR FOR SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a separator for a secondary battery which can be manufactured in such a manner that hydrophilicity can be added in a state of fiber before an end product, an arbitrary control for enlarging or reducing a specific surface area of fiber can be performed, and a process of adding hydrophilicity, for example, an economical noncontact sulfonation process can be performed without a strong oxidizing power.

SOLUTION: The separator for secondary battery includes a polyolefine fiber to which hydrophilicity has been added and fiber for contact and is manufactured in a wet multi-layer. The polyolefine fiber to which hydrophilicity has been added is made of a plurality of kinds of polypropylene fiber each of which has a different thickness. A specific surface area of at least one kind polypropylene fiber among a plurality of kinds of polypropylene fiber each of which has a different thickness has a value which is equal to or larger than 1.5 m²/g. A process for adding hydrophilicity is based on system of a non-contact sulfonation process. The noncontact sulfonation process is subjected to a surface of the polyolefine fibril and a surface of the fiber for contact, and to thereby enable a process of gradually adding hydrophilicity under control. The noncontact sulfonation process consumes small energy to facilitate a later process.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The separator for rechargeable batteries which includes the polyolefine fibril and the fibril for adhesion by which hydrophilization processing was carried out, and is characterized by coming to carry out multilayer wet paper milling.

[Claim 2] The separator for rechargeable batteries according to claim 1 characterized by the polyolefine fibrils by which hydrophilization processing was carried out being two or more kinds of polypropylene fibrils from which a size differs.

[Claim 3] The separator for rechargeable batteries according to claim 2 characterized by the specific surface area of at least one kind of polypropylene fibril having a value more than 1.5m²/g among two or more kinds of polypropylene fibrils from which a size differs.

[Claim 4] The separator for rechargeable batteries according to claim 1 characterized by hydrophilization processing being non-contact sulfonation mode of processing.

[Claim 5] It is the separator for rechargeable batteries according to claim 2 with which the fiber of a 0.5-denier or more a less than 5-denier size is 80% or less, and at least one kind of two or more kinds of polyolefine fiber from which a size differs is characterized by the remaining class being a size 5 deniers or more.

[Claim 6] The separator for rechargeable batteries according to claim 1 characterized by being the sheath-core structure bicomponent fiber with which the fibril for adhesion uses polypropylene as the heart, and uses polyethylene as a sheath.

[Claim 7] The separator for rechargeable batteries according to claim 6 with which a polyethylene resin part is characterized by being the polyethylene fiber which has whenever [sulfonation / less than 50% of] by cross-sectional-area conversion among the sheath-core structure bicomponent fibers for adhesion.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the separator for rechargeable batteries suitable for for example, nickel hydrogen rechargeable batteries.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although a cell generally uses a positive electrode, a negative electrode, and an electrolyte as the three indispensable major components, the separator is also set to one of the indispensable configuration members of a cell in spite of not contributing to an electromotive reaction directly in addition to these. When the forward anion which a negative electrode is the same, and the positive electrode included the negative-electrode active material for positive active material in each electrode as reacting matter as reacting matter, and produced from both active material reacts electrochemically through an electrolyte also in the above-mentioned cell component, it carries out electromotive [of the cell]. If it sees electrochemically, the cell by which a primary cell only discharges and a rechargeable battery discharges both charge and discharge will be said.

[0003] It divides roughly into an electrolyte, and there are a liquid electrolyte and a solid electrolyte and a liquid electrolyte is further divided roughly into an acid liquid electrolyte and an alkaline liquid electrolyte. The lead rechargeable battery used for the cell which uses an acid liquid electrolyte as a dilute-sulfuric-acid electrolyte is typical, and the cell which uses an alkaline liquid electrolyte is further divided roughly into an alkali primary cell and an alkali rechargeable battery. As an example of an alkali rechargeable battery, the nickel-cadmium battery, the nickel hydrogen rechargeable battery, the nickel hydride battery, etc. are known. The caustic potash water solution of 20 - 40% of the weight of concentration is usually used for the alkaline electrolytic solution in many cases. Many nylon nonwoven fabrics have been historically used for the separator used for an alkali rechargeable battery like a nickel-cadmium battery. It is because the nylon nonwoven fabric is physically tough, it is rich in a hydrophilic property and it excels in the endurance over the high-concentration alkali electrolytic solution. Since it said that the same alkali electrolytic solution was used, the nylon nonwoven fabric separator was used also in the development early stages of a nickel hydrogen rechargeable battery.

[0004] However, when a nylon nonwoven fabric separator is used for a nickel hydrogen rechargeable battery as development progressed, un-arranging [that self-discharge increases or an internal short circuit increases on a cell / many] came to be seen. It was solved that the cause is because chemical decomposition / degradation arises inside a nylon nonwoven fabric, nitrite ion and nitrate ion generate and they promote the self-discharge of a cell by contacting the moisture solution gas which occurs by charge and discharge, and the positive active material whose itself is an oxidizer when a nylon nonwoven fabric is used for a nickel hydrogen rechargeable battery. Consequently, it comes to be improved about application of the nylon nonwoven fabric separator in a nickel hydrogen rechargeable battery, and the diversion to the separator of the polyolefine system quality of the material came to be seen.

[0005] However, the polyolefine nonwoven fabric separator excellent in quality-of-the-material-endurance has strong hydrophobicity, and the compatibility with the alkali electrolytic solution is not enough. In order to solve this problem, it is necessary to perform a certain hydrophilic processing to a nonwoven fabric.

[0006] Although surface treatment may be performed with a surfactant etc. in the past as an easy example, a problem is in the absorptivity, the holdout, and those continuation effectiveness of the electrolytic solution, and it has not become a lasting solution. As an example of a new style nonwoven fabric of late, polyolefine fiber is underwater ground, judged / fibrosed by the special approach, and the pulp-like multi-branching fiber of a condition [that water has been included seemingly] is released. In case it uses together with wood

pulp, the fiber for nonwoven fabrics, cement, etc., these shall demonstrate useful efficacy, and it goes over them in many fields, and they are put in practical use. The hydrophilic polyolefine material which gave the hydrophilic property according to sulfonation has also appeared these pulp-like multi-branching fiber. [0007] However, the released sulfonation pulp-like multi-branching fiber was weak, tended to collapse, and had the fault grinding-sized easily. For example, it turned out that the hydrophilic property given with much trouble at the desiccation process for the paper-milling paper which carried out wet paper milling using sulfonation pulp-like multi-branching fiber tending to collapse upwards in a paper-milling process, and removing the moisture immediately after paper making disappears. The sulfone radical added in the state of pulp-like multi-branching fiber loses effectiveness by heat-treatment in a desiccation process, and the reason is presumed for the hydrophobic side of the polyolefine which is a basic property to show up. Sulfonation processing is carried out by generally a processed material being immersed in concentrated sulfuric acid or an elevated-temperature concentrated-sulfuric-acid solution. However, it is an oxide powerful in itself and the concentrated sulfuric acid which moreover adhered to the processed material must be removed.

[0008] However, even if it neutralizes and rinses concentrated sulfuric acid, it is accompanied by generation of heat. Therefore, in the case of resin objects, such as polyethylene and polypropylene, a processed material may lose a gestalt by generation of heat. A battery separator is a porous body made from resin objects, such as polyethylene and polypropylene, like point **, and it must abstain from the effect of generation of heat to ** on the occasion of hydrophilization processing of sulfonation etc.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although the polyolefin resin represented by polyethylene and polypropylene is excellent in chemical resistance generally, it is essentially hydrophobicity. However, the separator used for a cell must be a hydrophilic property. By research of artificers, it traced that the cause of property degradation of the above-mentioned sulfonation pulp-like multi-branching fiber was in the fundamental property of pulp-like multi-branching fiber itself. That is, pulp-like multi-branching fiber repeats detailed organization fission by receiving a physical or chemical external stimulus. For example, in the case of polyethylene pulp-like multi-branching fiber, in accordance with C shaft of a polyethylene crystal, it is divided by the crystallization disposition which the very thing has. It appears also in the polyethylene pulp-like multi-branching fiber in a sulfonation process, sulfonation promotes fragmentation of resin objects, such as polyethylene and polypropylene, as a result, a mechanical strength falls further, and this material fission loses the special feature as a separator.

[0010] a hydrophobic matter front face -- hydrophilic-property-izing -- there are a physical art and the chemical preparation approach in processing. The typical approach of a physical art has plasma electric discharge. By impressing the high frequency current to inter-electrode in the oxidizing atmosphere under reduced pressure, a sample is installed into the plasma discharge generated in inter-electrode, the stimulus by the ionization gas by the plasma discharge current is added to a sample front face, and plasma electric discharge means the method with which the surface part of a sample is hydrophilic-property-ized.

[0011] The typical approach of the chemical preparation approach is sulfonation processing. Sulfonation processing stimulates the front face of a sample with the chemical which has chemical oxidizing power, and means the method which makes a front face produce a sulfone radical. The sulfone radical produced here is a typical radical which has a hydrophilic property, therefore the chemicals called the heating sulfuric acid, the oleum, sulfur trioxide, etc. are used.

[0012] Predetermined carries out time amount immersion of the nonwoven fabric manufactured with dry type or wet into the above-mentioned chemical reagent, and sulfonation processing of the polyolefine ingredient for battery separators seen from the former is rinsed/dried, and is manufactured in many cases.

[0013] For example, the example sulfonated with elevated-temperature concentrated sulfuric acid is indicated by JP,57-191956,A, and it is opened to the public about the alkaline cell separator about the porous membrane and the ion-exchange property which consist of a fluororesin sulfonated by JP,8-293297,A, and opens to JP,8-236097,A about the nickel hydride battery separator which carried out the laminating to the polysulfone resin micropore film which carried out hydrophilization processing with the polyolefine system nonwoven fabric which carried out hydrophilization processing.

[0014] Furthermore, the olefine resin porous body opens the example immersed in an oleum mixed solution 5% sulfuric acid / 95% to JP,8-236094,A. Going back in the past, the sulfonation reaction as a chemical reaction uses the strong oxidizing power of an inorganic acid which has a high-concentration sulfuric-acid root similar to 3 sulfur oxidation gas, a sulfur dioxide or an oleum, concentrated sulfuric acid, or those mixed solutions. However, a sample tends to carry out degradation deterioration of the sulfonation reaction which heightened chemistry oxidizing power, and especially the fiber formed from a polyolefine

macromolecule is very weak, and becomes easy to collapse according to too much sulfonation.

[0015] The sample after wet paper milling consists of various kinds of chemicals which adhered to fibril on the occasion of wet paper milling, and both fibrils that became entangled firmly. Therefore, the specific surface area of the made final product is very small. And it is very difficult to reform the specific surface area of the once done final product, and to expand this.

[0016] This invention enables arbitrary control which carries out hydrophilization processing in the state of the fibril before becoming a final product in view of the above-mentioned point, and expands the specific surface area of fibril or is reduced, and even if strong oxidizing power is not used for it, it aims at offer of the separator for rechargeable batteries which can manufacture hydrophilization processing, for example, economical non-contact sulfonation processing, possible.

[0017]

[Means for Solving the Problem] The technical-problem solution means of this invention includes the polyolefine fibril and the fibril for adhesion by which hydrophilization processing was carried out, and is a separator for rechargeable batteries which comes to carry out multilayer wet paper milling.

[0018] And said polyolefine fibrils by which hydrophilization processing was carried out are two or more kinds of polypropylene fibrils from which a size differs, the specific surface area of at least one kind of polypropylene fibril has a value more than $1.5\text{m}^2/\text{g}$ among two or more kinds of polypropylene fibrils from which a size differs, and it is desirable for hydrophilization processing to be non-contact sulfonation mode of processing.

[0019] As for the remaining class, it is desirable for at least one kind of two or more kinds of polyolefine fiber from which said size differs to be the polyethylene fiber in which it is the sheath-core structure bicomponent fiber which the fiber of a 0.5-denier or more a less than 5-denier size is 80% or less, it is a size 5 deniers or more, and the fibril for adhesion uses polypropylene as the heart, and uses polyethylene as a sheath, and the polyethylene resin part among the sheath-core structure bicomponent fibers for adhesion has whenever [sulfonation / less than 50% of] by cross-sectional-area conversion.

[0020] according to the above-mentioned means, the arbitrary control which can carry out hydrophilization processing in the state of the fibril before becoming a final product, and expands the specific surface area of fibril or is reduced is possible, and even if it does not use strong oxidizing power, hydrophilization processing, for example, economical non-contact sulfonation processing, is possible -- separator offer for rechargeable batteries is made.

[0021]

[Embodiment of the Invention] This invention includes the polyolefine fibril and the fibril for adhesion by which hydrophilization processing was carried out, and relates to the separator for rechargeable batteries which comes to carry out multilayer wet paper milling.

[0022] And said polyolefine fibrils by which hydrophilization processing was carried out are two or more kinds of polypropylene fibrils from which a size differs, the specific surface area of at least one kind of polypropylene fibril has a value more than $1.5\text{m}^2/\text{g}$ among two or more kinds of polypropylene fibrils from which a size differs, and it is desirable for hydrophilization processing to be non-contact sulfonation mode of processing.

[0023] Moreover, at least one kind of two or more kinds of polyolefine fiber from which said size differs. The fiber of a 0.5-denier or more a less than 5-denier size is 80% or less. The remaining class is a size 5 deniers or more, and it is the sheath-core structure bicomponent fiber with which the fibril for adhesion uses polypropylene as the heart, and uses polyethylene as a sheath. It is desirable for a polyethylene resin part to be the polyethylene fiber which has whenever [sulfonation / less than 50% of] by cross-sectional-area conversion among the sheath-core structure bicomponent fibers for adhesion.

[0024] This invention adopts non-contact sulfonation processing as sulfonation processing, and uses as an object not the pulp-like multi-branching fiber that moreover essentially builds in organization fission nature for a processed material but a fibrous polyolefine macromolecule object. Hydrophilization processing especially of the place made into the chief aim of this invention is carried out in the state of the fibril before becoming a final product. Moreover, arbitrary control which expands the specific surface area of fibril or is reduced is enabled. The polyolefine nonwoven fabric which includes the polyolefine fiber from which two or more kinds of sizes by which hydrophilization processing was carried out differ, and the fibril for adhesion and by which multilayer wet paper milling was carried out is prepared, and this is used as a separator for rechargeable batteries, It is characterized by furthermore hydrophilization processing being non-contact sulfonation mode of processing.

[0025] Artificers discovered that there was close relation with the ease of carrying out of sulfonation of the

specific surface area of a sample. Namely, even if it is the same fiber configuration, hydrophilization processing sufficient at a loose sulfonation reaction is possible for the resin fiber sample which has a big specific surface area. Therefore, although non-contact sulfonation processing of artificers is loose by enlarging specific surface area of a processed material although it is loose sulfonation down stream processing, it can be said to be the approach which may be able to perform sulfonation processing certainly. [0026] Time amount immersion is carried out, it rinses/dries and sulfonation processing of the polyolefine ingredient for battery separators carried out from the former is manufactured often to which the nonwoven fabric which is a separator raw material was set into the above-mentioned chemical agent article. Artificers will call the method directly immersed in a solution in a sample contact sulfonation processing to this appearance.

[0027] However, since a chemical reaction advances rapidly for a short time, it is difficult for the above-mentioned contact sulfonation processing to adjust the degree of sulfonation to arbitration. And after it took out the sample which got wet from the sulfuric-acid mixed solution and a caustic potash water solution neutralizes alkalinity for this after sulfonation reaction termination, it is necessary to repeat rinsing further and a lot of water and a complicated back process are needed. Moreover, by generating heat rapidly in the case of neutralization of the alkalinity by the caustic potash water solution, fiber with the comparatively low melting point like polyolefine fiber has the danger of deforming or melting.

[0028] After consenting to such a fault, in addition, artificers traced that that contact sulfonation processing had to be adopted as polypropylene fiber paper making or a polypropylene fiber nonwoven fabric had a problem in the point tried in order to carry out sulfonation processing after processing it in the shape of a sheet, and the cause was moreover in the specific surface area of the processed material after processing being small.

[0029] That is, the polyolefine nonwoven fabric or polyolefine wet paper-milling paper which were processed in the shape of a sheet cannot give a hydrophilic property in loose sulfonation processing, but strong sulfonation processing is needed. Therefore, contact sulfonation processing has been performed on polyolefine wet paper-milling papers looked at by the past example, such as polyethylene and polypropylene. The specific surface area of the polyolefine nonwoven fabric processed in the shape of a sheet or polyolefine wet paper-milling paper is about [about 0.2-0.8m²/g] only in the measurement result by the BET adsorption method. However, if specific surface area becomes large to about [1.5m²/g], loose sulfonation processing like non-contact sulfonation processing can also fully attain the purpose.

[0030] Artificers came to devise non-contact sulfonation processing as sulfonation processing without generation of heat in view of many above-mentioned problems. Non-contact sulfonation processing makes it the advantage for there to be also very little alkali reagent required for about [not being accompanied by the risk of generation of heat] and acid neutralization and amount of water for rinsing them, and to end.

[0031] The sample after wet paper milling consists of various kinds of chemicals which adhered to fibril on the occasion of wet paper milling, and both fibrils that became entangled firmly. Therefore, the specific surface area of the made final product is very small. And it is very difficult to reform the specific surface area of the once done final product, and to expand this.

[0032] When artificers were in the condition of the fibril before becoming a final product, and fibril had the specific surface area of 1.5m²/g also at the lowest further, it could sulfonate, even if it did not use strong oxidizing power, and moreover the method is economical and they traced that the arbitrary control which expands the specific surface area of a sample or is reduced is possible, and that non-contact sulfonation processing was suitable for it.

[0033] The chemical with which the polypropylene fibril used for wet paper milling was suitable for wet paper milling on the fiber front face is given. It is a chemical which prevents fiber becoming entangled, are water and a chemical which is easy to get used, and are chemicals which adjust pH. If it becomes a still more nearly actual wet paper-milling process, a defoaming chemical and a water-break adjustment chemical will be added. These chemicals are pasted up closely with , consequently the detailed crack and detailed gash on fibril are repaired, and when a part of fiber becomes entangled for fiber through a reagent, an apparent specific surface area is reduced. By repeating washing, artificers removed these grant chemicals and prepared the polypropylene fiber from which six kinds of specific surface area as follows differs.

[0034] In addition, the polypropylene fiber from which six kinds of specific surface area as follows differs. 5mm die length. The above-mentioned washing approach which artificers used is a water jet method. A water jet method is a method which injects the deionized water which pressurized 2 [100kg / /] mm from the pump of 0.1mm of apertures, and washes a sample with the stream. Putting the crack into fiber in proportion to jet floor to floor time, while this water jet washing (henceforth a water jet machining)

defecated the front face of sample fibril, artificers admitted that fiber was divided further, i.e., fiber becomes thinner and goes, by adding jet processing of long duration more. It is comparatively rare to accept this division as a phenomenon in which it is divided mainly in parallel with the lengthwise direction of fiber, and to sever in the die-length direction, i.e., for fiber to become short.

[0035]

[Example] The various indexes used for below in the example of this invention are explained.

[0036] (1) Sucking height expresses the height of the liquid which was immersed in 30% caustic potash water solution held at 25 degrees C, and sucked up 10mm of the point of the sample started in the shape of [of 15mm width of face] a tape after 10 minutes per mm.

[0037] (2) Display it as liquid capacity by %, a square sample (30x30mm²) being immersed in 30% caustic potash water solution held at 25 degrees C, taking out after 30 minutes, putting this on the slant face of 45 degrees gently, and using as 100 sample weight in the condition of having dried the water-solution weight which a sample contains.

[0038] (3) A unit is m²/g in the surface area to which appearance specific surface area measured the 1g fiber sample or the paper-making sample with the BET adsorption method.

[0039] (4) Whenever [sulfonation] is the numeric value which displayed the area of the sulfonated part by the percentage in the microscope enlarged drawing of the cross section of the sulfonated polypropylene fibril. In addition, it becomes blackish brown and the part in which the polypropylene fiber was sulfonated can be clearly distinguished from other parts.

[0040] An example explains the contents of this invention below. An example 1 is a characteristic value at the time of not adding an above-mentioned water jet machining, and the specific surface area is the polypropylene fibril of 0.2m²/g, in an example 2, the specific surface area carries out reforming of the water jet machining to 0.8m²/g in 5 minutes -- having -- an example 3 -- 1.5m²/g and an example 4 are [4.2mduring 40 minutes 2/g and the example 6 of 2.2m²/g and an example 5] the samples of 6.8m²/g in 60 minutes in 25 minutes in 10 minutes. The result was summarized in Table 1.

[0041]

[Table 1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
材料	ポリプロピレン原繊維 (0.5デニール、5mm長さ)					
ウォーター ジェット加 工時間(分)	0	5	10	25	40	60
比表面積 (m ² / g)	0.2	0.8	1.5	2.2	4.2	6.8

[0042] In addition, the ion resistance of the deionized water used for the water jet machining is 10 M omega. The sample after washing was dried under the reduced pressure of temperature of 120 degrees C, and specific surface area by the BET adsorption method was measured. By the water jet machining, Table 1 shows that the specific surface area of a sample is increasing, so that floor to floor time becomes long. It confirmed that that the size of configuration fiber becomes thin was the main cause whose specific-surface-area value of a sample increases as a result of observation by the electron microscope photograph.

[0043] Next, artificers experimented in sulfonation. First, the sample fibril used in Table 1 was immersed in the sulfuric-acid mixed solution of 10% of oleums, and 90% of concentrated sulfuric acid for 10 seconds as an example of a comparison, and contact sulfonation processing was performed. Temperature was performed at the room temperature. This was taken out, it filtered with the glass filter, and the caustic potash water solution washed for 15 minutes with the stream after neutralization 5%. When the single fiber was observed with the metaloscope and the infrared-spectrum analyzer after 2-hour desiccation in the 120-degree C dryer, the front face was sulfonated completely, but when the depth of whenever [sulfonation] was investigated with the fiber cross section, it was sulfonated between about 80 to 95% of the cross sections. The single fiber sulfonated too much like the example of a comparison was weak, tended to collapse, and had deteriorated. Next, in order that whenever [sulfonation] might create the sample controlled by arbitration, it tried to carry out non-contact sulfonation processing using the same fibril as the example of a comparison.

[0044] That is, the sulfuric-acid mixed solution of 35 % of the weight of about 500g oleums and 65 % of the weight of concentrated sulfuric acid was put into the 1l. glass beaker, the glass porous body was installed in

the upper part distant from on the oil level 5mm, about 100g sample fiber was put on it, and the upper part of a beaker was covered with the watch glass. Then, the sulfuric-acid mixed solution was heated at 60 degrees C, and the sample was made into ****. The effectiveness of **** time amount and sulfonation was investigated to the beginning. In for [**** time amount] 1 minute, the fiber front face seemed to have sulfonated uniformly, but most hydrophilic properties were not accepted. Whenever [all sulfonation / that is seen with the fiber cross section at this time] was 0.1% or less. The handmade paper-milling trial by this polypropylene fiber was omitted. The hydrophilic property was accepted, although the fiber front face was uniformly sulfonated when **** time amount was for 2 minutes. The tensile strength of wet paper making which carried out handmade paper milling by this polypropylene fiber was 280% of liquid capacity for sucking height of 38mm / [3.2kg / 15mm, and] 30 seconds. Whenever [sulfonation / which is seen with the fiber cross section] was 0.2% - 1.8%. When **** time amount was for 5 minutes, the fiber front face was sulfonated completely. The tensile strength of wet paper making which carried out handmade paper milling by this polypropylene fiber was 350% of liquid capacity for sucking height of 48mm / [3.5kg / 15mm, and] 30 seconds. Whenever [sulfonation / which is seen with the fiber cross section] was about 2% to 5%. Whenever [sulfonation / which is seen with the fiber cross section when **** time amount is for 10 minutes] was 10% - 25%, when heating time was for 20 minutes, whenever [sulfonation / which is seen with the fiber cross section], it is 30% - 60%, and brittleness was accepted a little in fibril. Wet paper making which carried out handmade paper milling by this polypropylene fiber was difficult to be easy to collapse very easily and to maintain a condition.

[0045] In addition, the polyethylene / polypropylene sheath-core fiber of tales doses are mixed in the above-mentioned wet paper making which carried out handmade paper milling as adhesives. The sulfonation conditions of fibril are greatly influenced by the laying temperature of a sample, and the consistency of the sulfuric anhydride which starts from a sulfuric-acid mixed solution. That is, the consistency of a liquefied oleum is large, and the consistency of the sulfuric anhydride of gaseous state is small though natural. Although an oleum is the chemical which made concentrated sulfuric acid absorb a sulfuric anhydride, a sulfuric anhydride is easily desorbed from an oleum by heating an oleum.

[0046] In air, this sulfuric anhydride serves as white smoke, drifts, and sulfonates the surrounding matter. However, a consistency is remarkably lower than an oleum with the liquefied consistency of the sulfuric anhydride in air. Although the sample fibril in contact with white smoke is sulfonated immediately, whenever [sulfonation] receives effect in contact time with white smoke, and the consistency of white smoke. The consistency of white smoke is the vapor pressure of the sulfuric anhydride in air. Therefore, whenever [sulfonation / of the fibril sample in the reaction container formed into full sealing] is governed by only the temperature of a sulfuric-acid mixed solution.

[0047] In the case of the mixed solution of 10% of oleum, and 90% of concentrated sulfuric acid, artificers checked that white smoke consistency sufficient at 48 degrees C for sulfonation could be obtained [in the case of 70% of concentrated sulfuric acid] by 64 degrees C and 50% of oleum by 106 degrees C and 30% of oleum in the case of 50% of concentrated sulfuric acid. Artificers found out that it was one condition which constitutes the separator for nickel hydrogen rechargeable batteries excellent in the specific surface area of the polypropylene fibril of at least one class having a value more than 1.5m²/g among two or more kinds of polypropylene fibrils from which the above-mentioned size differs.

[0048] From the above-mentioned result, as non-contact sulfonation processing conditions, 30%, artificers defined whenever [stoving temperature] to 64 degrees C, and it defined the processing time for the oleum concentration of a sulfuric-acid mixed solution in 10 minutes. Thus, the characteristic value of the sulfonated various samples is shown in Table 2.

[0049]

[Table 2]

	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
材料	ポリプロピレン原繊維 (0.5デニール、5mm長さ) 手漉き紙					
比表面積 (m^2/g)	0.2	0.8	1.5	2.2	4.2	6.8
スルホン 化度 (%)	5	6	18	22	28	43
引張強度 ($\text{kg}/15\text{mm}$)	3.2	3.2	3.0	2.24	1.85	1.23
吸上高さ (mm)	20	26	48	52	58	60
保液量 (%)	180	242	380	520	698	750

[0050] From Table 2, increase of the specific surface area of fibril admits becoming large as a general tendency whenever [sulfonation]. Moreover, the property of the handmade sample paper which milled paper using it is also collectively put up for Table 2. The handmade sample mixed sulfonation fibril and the sheath-core fiber of this weight as adhesives. Sheath-core fiber is polyolefine fiber of the dual structure which a core becomes from polypropylene resin and a periphery becomes from a polyethylene fiber, and after mixing, the operation as adhesives is made to usually perform by heating to the neighborhood of the melting point of polyethylene resin, or the temperature beyond it.

[0051] An example 4 and an example 11 are equivalent to an example 5, and the example 12 is [the example 8 / the example 2 and the example 9] equivalent [an example 7 is equivalent to an example 1, and] to the example 6 in Table 2, for the example 3 and the example 10, respectively.

[0052] Table 2 shows that tensile strength falls, although sucking height and liquid capacity will improve if whenever [sulfonation / of fibril] increases. As compared with the example 7 and the example 8, fiber itself tended to collapse easily, and when paper making of these was carried out, as for the example 9 in which whenever [sulfonation] advanced greatly among six kinds of samples put up for Table 2 - the example 12, the mechanical strength fell very much.

[0053] Furthermore, it was solved by research of artificers whenever [sulfonation / of fibril] that it is dependent on the size of fibril. That is, if whenever [the electrolytic solution's by sulfonation sucking] is 40mm or more if the size of the polyolefine fiber from which a size differs is 0.5 deniers or more less than 5 deniers, and the contents are sizes 5 deniers or more, it means that whenever [the electrolytic solution's sucking] is 10mm or less.

[0054] In a nickel hydrogen rechargeable battery, it is important for the field of the separator which touches a positive electrode to have got wet well. The reason is for going on because nickel ion dissolves the electromotive reaction of a positive electrode in the alkali electrolytic solution. On the other hand, it is important for the field of the separator which touches a negative electrode that it is moderately dry. The hydrogen gas the reason of whose is a negative-electrode active material is emitted or absorbed from the hydrogen storing metal alloy which is a negative electrode, and goes back and forth between hydrogen gas and protons. It is desirable for hydrogen gas to dry the electrode surface at a ***** reaction by the leading role, and, as for an electrode surface, it is [the discharge reaction for which a proton governs an electromotive reaction] desirable that it is moist. Therefore, if it gets wet too much, and hydrogen gas is not absorbed but it dries too much, a hydrogen ion cannot generate the front face of a hydrogen storing metal alloy easily. To the separator which changed and created the configuration rate of less than 5-denier polypropylene fibril 0.5 deniers or more and the polypropylene fibril of a size 5 deniers or more, non-contact sulfonation processing was performed on the conditions set to this invention, and the nickel hydrogen rechargeable battery was assembled to it. In the case of an assembly, the separator side where the separator side which consists of less than 5-denier 0.5-denier or more polypropylene fibril turns into a nickel positive-electrode side from the polypropylene fibril of a size 5 deniers or more again has been arranged so that a negative-electrode side may be touched. The result is put up for Table 3. The discharge current is performed by 0.1C, the design capacity of a cell is 1Ah and a charge is [the charging current is 0.05C and] 120% of rated capacity. The characteristic value of Table 3 put up the numeric value of 12 cycle eye.

[0055]

[Table 3]

	0.5～5 d のポリプロピレン 繊維の割合	5 d以上の ポリプロピレン 繊維の割合	電池容量 (相対値)
電池サンプル1	40	60	135
電池サンプル2	60	40	143
電池サンプル3	80	20	165
電池サンプル4	100	0	100

[0056] Cell capacity set to 100 capacity of the cell which consisted of separators whose less than 5-denier 0.5-denier or more polypropylene fibril is made of 100%, and carried out the comparison notice. A nickel positive electrode is a paste mold nickel oxide electrode used for a nickel-cadmium battery, and a negative electrode is a hydrogen storing metal alloy which consists of alloys of nickel and a rare earth metal.

[0057] From Table 3, at least one of the polyolefine fiber from which the size which constitutes this invention differs consists of polypropylene fibril of a size (0.5 deniers or more and less than 5 deniers), and polypropylene fibril of a size 5 deniers or more, and the separator of this invention has the big description for the former percentage to be 80% or less at least. The hydrophilization processing to the separator of this invention avoided contact sulfonation processing from the above-mentioned reason, and has performed non-contact sulfonation processing. Whenever [6 kinds of specific-surface-area values / of paper making / and sulfonation] was investigated. [which carried out handmade paper milling next using the polypropylene fibril equivalent to an example 6 from the example 1 put up for Table 1] In addition, these handmade sample paper making has assisted sheet-ization by ** for equivalence, and 130-degree C ***** by making into the fiber for adhesives the sheath-core bicomponent fiber of polypropylene and polyethylene which has not performed non-contact sulfonation processing. The result was summarized in Table 4 as an example 18 from the example 13.

[0058]

[Table 4]

	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18
材料	ポリプロピレン原繊維 (0.5デニール、5mm長さ)を手漉き抄紙したもの					
比表面積 (m^2/g)	0.1	0.2	0.2	0.3	0.4	0.5
スルホン 化度 (%)	0.8	0.8	0.8	0.9	0.9	0.9

[0059] The numeric value shown in Table 4 is a characteristic value of handmade sample paper making which milled paper using the polypropylene fibril which increased specific surface area by water jet processing beforehand. Even if the fibril which enlarged specific surface area beforehand is used for Table 4, it shows that specific surface area contracts at a paper-milling process. The effectiveness of contact sulfonation processing is put up for Table 5.

[0060]

[Table 5]

	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24
材料	ポリプロピレン原繊維 (0.5デニール、5mm長さ)を手漉き抄紙したもの					
比表面積 (m^2/g)	0.1	0.2	0.2	0.3	0.4	0.4
スルホン 化度 (%)	38	56	65	62	66	57

[0061] Table 5 shows that contact sulfonation processing acts effectively also to a sample with a small specific surface area. However, the sample from an example 19 to an example 24 tends to collapse easily, and is inferior to the dimensional stability as a battery separator, and it is further inferior to sucking nature of solution retention, and although sulfonation has been carried out, it is not practical. Although the separator of this invention uses the sheath-core bicomponent fiber for adhesion, the sheath-core bicomponent fiber for adhesion pastes up both fiber by dissolving the polyethylene resin section which surrounds the periphery of

the polypropylene fiber which is the heart. Although the rate of the sheath-core bicomponent fiber for adhesion used is influenced by the tensile strength required of a product, little way of the amount of the sheath-core bicomponent fiber for adhesives is desirable for the hydrophilic ability which is an original property as a separator, or solution retention ability.

[0062] Artificers sulfonated the polyethylene resin section of the sheath-core bicomponent fiber for adhesion with the non-contact sulfonation approach controlled strictly, and they improved whenever [sulfonation / of the whole separator], without reducing tensile strength, and it succeeded in improving sucking height and solution retention ability further. The processing time [in / for 100g polypropylene fibril (0.5 deniers, 5mm die length) / non-contact sulfonation processing experiment conditions] was sulfonated in 10 minutes. Many properties of the separator for cells by this invention at the time of next changing the processing time [in / for a coworker's sheath-core bicomponent fiber / non-contact sulfonation processing experiment conditions] for 0 minute (unsettled), for 5 minutes, in 10 minutes, in 15 minutes, in 20 minutes, and in 30 minutes were summarized in Table 6.

[0063]

[Table 6]

	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30
材料	ポリプロピレン原繊維 (0.5デニール、5mm長さ) 手漉きサンプルスルホン化度=繊維断面積5%					
芯鞘複合 繊維の処理 時間 (分)	0	5	10	15	20	30
接着用芯鞘 複合繊維の内 、PE繊維の スルホン化度(%)	5	21	34	50	60	85
引張強度 (kg/15mm)	3.2	3.2	3.0	2.24	1.85	1.23
吸上高さ (mm)	20	26	48	52	58	60
保液量 (%)	180	242	380	520	698	750

[0064] From Table 6, when sulfonation of the polyethylene fiber of the sheath-core bicomponent fibers was 50% or less, the fall of the tensile strength after paper making was small, and checked that it was in the tolerance of a property to the separator by deterioration of a polyethylene fiber front face.

[0065]

[Effect of the Invention] In loose sulfonation processing, the polyolefine nonwoven fabric or polyolefine wet paper-milling paper which were processed in the shape of [conventional] a sheet cannot give a hydrophilic property, but strong sulfonation processing is needed. Therefore, contact sulfonation processing has been performed on polyolefine wet paper-milling papers looked at by the past example, such as polyethylene and polypropylene. The specific surface area of the polyolefine nonwoven fabric processed in the shape of a sheet or polyolefine wet paper-milling paper is about [about 0.2-0.8m] 2/g only in the measurement result by the BET adsorption method.

[0066] However, like this invention, if it is made to carry out hydrophilization processing of polyolefine fibril and the fibril for adhesion, and specific surface area becomes large to about [1.5m] 2/g, loose sulfonation processing like non-contact sulfonation processing can also fully attain the purpose.

[0067] Paper making is chiefly immersed in mixed liquor with a sulfuric acid or an oleum directly, namely, the conventional sulfonation method was contact sulfonation mode of processing. This method had the large sulfonation force and the place which can also sulfonate any polyolefin resin fiber and workpieces comparatively easily was the description. However, control of whenever [sulfonation] was difficult.

[0068] This invention made it possible to perform loose hydrophilization processing controlled by performing non-contact sulfonation processing in the front face of polyolefine fibril, and the front face of the fibril for adhesion in paper making which milled paper by polyolefine fibril and the fibril for adhesion. Non-contact sulfonation processing also has little consumption energy, after treatment is also easy, and the sulfuric anhydride moreover formed into white smoke is led into another concentrated-sulfuric-acid solution

for recovery which adjoined from the sealing-ized reaction container, is absorbed there, and can be reused as a thin oleum.

[Translation done.]